

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-129229  
(43)Date of publication of application : 16.05.1997

(51)Int.Cl. H01M 4/58

(21)Application number : 07-303378

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO LTD

(22)Date of filing : 30.10.1995

(72)Inventor : SUGIMOTO AKIKO  
ISHIDA SHINTARO  
HANAWA KENZO

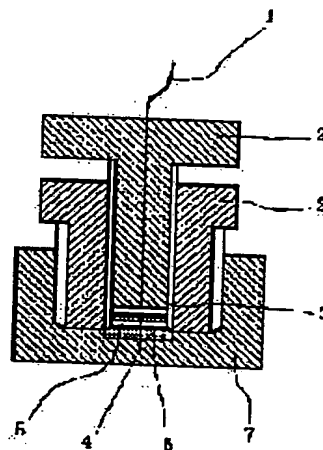
## (54) MANUFACTURE OF POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the manufacturing method for a positive electrode material for a lithium secondary battery which has remarkably shortened time required for its production without decreasing battery performance and is economically excellent by specifying the temperature falling rate in baking of lithium cobaltate in a specific value or more.

SOLUTION: The figure shows a model cell of a lithium secondary battery, 1 shows a negative electrode, 2 shows an insulating material of Teflon material, 3 shows a negative current collector, 4 shows a negative electrode material 5, shows a separator 6, shows a positive mix, and 7 shows a positive terminal. Metallic lithium having a diameter of 1cm is used in the negative material 4, a solution prepared by dissolving 1mol/l of lithium tetrafluoride in a 1:1 mixed solvent of propylene carbonate and dimethyl ether is used as an electrolyte.

The positive material 7 is obtained by sintering lithium cobaltate or a positive electrode material represented by the general formula of  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{M}_{1-x})\text{O}_2$  at a temperature falling speed of  $300^\circ \text{C/min.}$  or higher. The temperature rising speed of  $300^\circ \text{C/min.}$  is also allowable. In the formula, M is at least one selected from Co, Mn, Al, and x satisfies the relation of  $0 < x < 1$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-129229

(43) 公開日 平成9年(1997)5月16日

(51) IntCl. <sup>4</sup> H 0 1 M 4/58	識別記号	庁内整理番号	F I H 0 1 M 4/58	技術表示箇所
--	------	--------	---------------------	--------

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平7-303378	(71) 出願人	000006183 三井金属鉱業株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)10月30日	(72) 発明者	杉元 晶子 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	石田 新太郎 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	堀 健三 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 伊東 辰雄 (外1名)

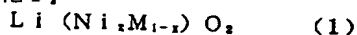
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電池性能を低下させることなく、製造に要する時間を大幅に短縮した経済性に優れたリチウム二次電池用正極材料の製造方法を提供する。

【解決手段】 コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) または下記一般式 (1)

【化1】



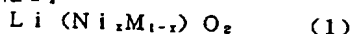
(式中、MはCo、Mn、Alから選ばれる少なくとも1種、 $0 < x \leq 1$ )

で表されるリチウム二次電池用正極材料の焼成時の降温速度が300℃/分以上であることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) または下記一般式 (1)

【化1】



(式中、MはCo、Mn、Alから選ばれる少なくとも1種、 $0 < x \leq 1$ )

で表されるリチウム二次電池用正極材料の焼成時の降温速度が $300^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上であることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項2】 前記焼成時の升温速度が $300^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上である請求項1に記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウム二次電池用正極材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年の電話やパソコン等のポータブル化、コードレス化の急速な進歩により、それらの駆動用電源としての二次電池の需要が高まっている。その中でも小型、かつ軽量で高エネルギー密度を有するリチウム二次電池は特に期待されている。上記の要望を満たすリチウム二次電池の正極活物質材料としてリチウムを脱離、挿入可能な $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 等のリチウム複合酸化物の研究が盛んに行なわれている。これらの複合酸化物はLiに対し4V以上の電位を有し、正極として用いると $150\text{mAh/g}$ 以上の放電容量が得られることから高エネルギー密度を有する二次電池の実現が期待できる。

【0003】 これらの化合物は基本的には酸素イオンの立方最密充填中の六配位位置を陽イオンが占める岩塩構造であるが、電池として機能するためにはLiのある層とそれ以外のNiやCoのある層がきれいに分離され、酸素の層を介して $\langle 111 \rangle$ 方向に積み重なった層状構造を持つ必要があるといわれている。この時の構造は空間群 $R\bar{3}m$ に属する。従来この層状構造の実現には、合成時にLiが十分熱拡散できるだけの十分な反応時間や熱振動、あるいは酸素が必要であるとされてきた。例えば特開平2-40861号公報では $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ および $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ を空気雰囲気下、 $600\sim 800^\circ\text{C}$ で途中粉碎のための冷却をはさんで5時間以上加熱する方法を開示している。

【0004】 また、宮下らはNi源とLi源にこれらの金属のアルコラートを用いて合成し、層状構造の形成には酸素中での焼成が重要であると述べている(J. Ceramic Soc. Jpn. 102, 258 (1994))。小槻らもLiとNiの適当な化合物を $750^\circ\text{C}$ 、24時間酸素気流中で焼成して得た $\text{LiNiO}_2$ は空气中で焼成した場合より放電容量が増加することを報

(2)

告している(T. Oozuku et al, J. Electrochem. Soc. 140, 1862 (1993))。これらの方法は途中の粉碎が必要で工程が煩雑であったり、焼成時間が10時間以上必要とされたり、より大きな放電容量を得るには酸素気流中での焼成が必要とされることから工業的に大量に生産する上でコストがかかりすぎることが懸念される。

【0005】

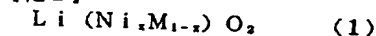
【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、電池性能を低下させることなく、製造に要する時間を大幅に短縮した経済性に優れたリチウム二次電池用正極材料の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記目的は、特定組成を有する正極材料の降温速度を一定範囲以上とすることによって達成される。

【0007】 すなわち、本発明は、コバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )または下記一般式 (1)

【化2】



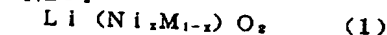
(式中、MはCo、Mn、Alから選ばれる少なくとも1種、 $0 < x \leq 1$ )

で表されるリチウム二次電池用正極材料の焼成時の降温速度が $300^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上であることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料方法にある。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明では、コバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )または下記一般式 (1)

【化3】



(式中、MはCo、Mn、Alから選ばれる少なくとも1種、 $0 < x \leq 1$ )

で表されるリチウム二次電池用正極材料が使用されるが、以下、具体的な製造方法を $\text{LiNiO}_2$ を例に挙げて説明する。

【0009】 先ず、焼成炉としてロータリーキルン、静置型等が使用できる。ロータリーキルンを使用した場合には、均熱帯の温度を $650\sim 850^\circ\text{C}$ とし、反応管内を原料が通過する時間を制御することによって達せられる。出発物質のLi化合物とNi化合物をLi/Ni比が1.0より若干大きくなるようなモル比で秤量する。

【0010】 LiあるいはNi源としての出発物質は $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiOOH}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 等が用いられるが、その中でも分解あるいは熔融温度の低いものが特に好適に用いられる。 $\text{LiOH}$ 等の水和物は真空乾燥器等により脱水して用いるとより適切である。また、より大きな反応断面積を得るために出発原料を混合前あるいは後に粉碎し微粒化するのも好ましいことである。なお、Co源、Mn源、Al源も同様の

化合物が用いられる。

【0011】このLi化合物は蒸発し易いため、予め秤量時に損失分を見込んでおくことが望ましい。秤量、混合された原料は湿式あるいは乾式法によって造粒される。湿式法においては水、硝酸、アルコール等を用いて原料をスラリー状にした後、メッシュを通すことにより数ミリ程度に造粒し、適当な温度で乾燥する。造粒方法としては押し出し造粒だけでなく、転動造粒、流動造粒、混合造粒、噴霧乾燥造粒等の方法でもよい。

【0012】Li化合物は水分の存在下でCO<sub>2</sub>と反応して反応性の低いLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>に特になりやすく、また乾燥時に表面に偏析しやすいので、スラリー化する際の液体はできれば水を含有しない、Li化合物の溶解度の低いものが好ましい。

【0013】乾式法においては原料は一軸圧や静水圧等の適当な方法によって加圧成型され圧粉体となる。またロール等を用いたフレグ造粒でもよい。これを必要に応じて適当な大きさに砕いて原料粒を得る。

【0014】このようにして造粒された原料は、予め反応温度に設定されたロータリーキルン内に投入され、炉内を通過するうちに反応してLiNiO<sub>2</sub>となる。反応させる温度は650～850℃、好ましくは700～800℃がよく、これより低い温度では反応が十分進まず、これより高い温度では目的とするR-3m以外のFm-3m構造の混入が著しくなり、これを正極材料とした時に電池としての機能が大幅に低下する。

【0015】最高温度から室温に降温するまであるいは室温から最高温度に昇温するまでの時間は、炉心管の回転数、傾斜角度、原料の送り量等によって調節される。最高温度から室温に降温するまでの温度変化は可能な限り急峻であることが望ましく、300℃/分以上、好ましくは500℃/分以上が求められる。降温速度の上限は、反応した粒子の持つ熱容量や単位時間あたりの焼成量によって受動的に決定される。このため原料の造粒の際には流動性を損なわない範囲で可能な限り粒子径を小さくすることが必要であり、また単位時間あたりの焼成量は経済性を著しく低下しない範囲で少なくする必要がある。降温速度が300℃/分より小さいと炉内における徐冷効果により一次粒子径や結晶性の必要以上の増加、増大が起こり、熱的にも安定となるため、これを正極材料とした時の電池としての活性が低下する。

【0016】最高温度にいたるまでの昇温速度は原料化合物の分解と反応のバランスが取れている範囲で可能な限り急峻であることがよく、300℃/分以上、好ましくは500℃/分以上が求められる。昇温速度がこれより小さい場合は各Li源やNi源である出発原料間の分解あるいは溶融の時間的ずれが大きくなり、ロータリーキルンで得られる程度の短い焼成時間では完全に反応しにくくなる。昇温速度の上限は出発原料間の分解あるいは溶融温度の差によって受動的に決定され、その差が小

さい場合ほど大きく取れる。

【0017】また、焼成雰囲気は空気中の焼成が一般的であるが、適切な方法で酸素を反応系内に流通あるいは充填し、酸素雰囲気下で焼成を行なってもよい。焼成炉として通常の静置型の焼成炉を使用した場合には、上述の降温速度は反応生成物を高温の炉内より直接室温の炉外に取り出す等の方法で実現できる。また噴霧装置を用いて原料を高温の炉内に直接導入することによって上述の昇温速度が達成できる。

#### 10 【0018】

【作用】電池活性の大きなLiNiO<sub>2</sub>とは、従来いわれてきたように層状構造の発達したR-3mである必要はあるが、そのみならずLiが挿入脱離しやすい粒形状であることも必要であると考えられる。すなわち個々はR-3m構造のほぼ単結晶と見なせるが、Li<sup>+</sup>の移動速度の粒子内部と外部の差があまり問題にならない程度に径の小さい超微粒子の集合体か、あるいは径はそれより大きくてもLi<sup>+</sup>が移動できるくらいの大きさの貫通した隙間状の欠陥をもった微粒子等が電池の正極材料としてはより好適であると考えられる。本発明の製造方法は結晶構造としてR-3mを実現しつつも、大気組成雰囲気下での急速な昇降温、かつ短時間焼成のため粒成長は著しく阻害されており、マクロな結晶性は決して優れていないが、電池活性な形状を実現しているため、電池用正極材料として十分機能し、これを電池に用いた時のサイクル特性や保存特性に優れていると考えられる。

#### 【0019】

【実施例】以下、実施例等に基づき本発明を詳細に説明する。

#### 30 実施例1

NiOとLiOH（水和物）をLi:Ni=1.05:1となるようなモル比で秤量した。LiOHを予め乳鉢で粉碎した後、NiOを加えてよく混合した。これをさらに適量のジルコニアボールを用いてペイントシェーカーで1時間混合粉碎した。粉碎された原料は静水圧プレス1t加圧下で棒状に成型された後、1～3mm大に砕いて原料粒子とした。

【0020】焼成には高純度アルミナ製の内径6cm、長さ100cmの炉芯管を付けた均熱帯長さが約40cmのロータリーキルンを使用した。炉芯管には約1.4°の傾斜をつけ回転数は12rpmとした。予め800℃に設定した炉芯管の上部より原料粒子を投入し、下方の端より生成物を回収した。原料投入後、下方端より生成物が排出されるまでの平均滞留時間が約8分であったので昇降温時間は約330℃/分である。

【0021】得られた生成物のX線回折図を図1に示す。ピークの位置と強度比より目的のR-3m構造をもったLiNiO<sub>2</sub>であることが確認された。このLiNiO<sub>2</sub>とテフロンバインダー、アセチレンブラックを5:1:2の重量比率になるように秤量、混合し、12

0℃で2時間予備乾燥した。これを1個が0.05gで直径1cmの円盤状に3tの一軸圧力をかけて成型し、200℃で2時間乾燥し、正極用ペレットを得た。

【0022】このペレットを図2に示すようなリチウム二次電池のモデルセルに組み込んだ。負極には直径1cmの金属リチウム、電解液にはプロピレンカーボネートとジメチルエーテルの1:1混合液を溶媒とした四フッ化ホウ素リチウム(LiBF<sub>4</sub>) 1mol/l溶液を使用した。なお、同図において、1は負極端子、2は絶縁物(テフロン材)、3は負極集電板、4は負極材、5はセパレーター、6は正極合剤、7は正極端子をそれぞれ示す。

【0023】電池試験は0.441mAで4.3Vまでおよび0.882mAで3Vまでの定電流充電および放電とし、開放時間は10分とした。このときの充放電曲線を図3に、サイクル特性を表1および図4(a)に示す。この結果、初期放電容量177mAh/gが得られ、25サイクルまでほとんど劣化がないことが判った。またこのサンプルを1ヶ月デシケータ内に放置後、同一条件で電池試験を行った結果、表1に示されるように初期放電容量175mAh/gが得られ、ほとんど経時劣化は見られなかった。

#### 【0024】比較例1

ロータリーキルンの炉芯管の傾きが0.7°である以外すべて実施例1と同様の条件で製造した生成物のX線回折図を図5に示す。この条件での滞留時間が約20分であったので、昇降温時間は約130℃/分である。

【0025】実施例1と同様に、得られた生成物を用いて正極ペレットを調製し、さらにモデルセルに組み込み、電池試験を行った。このサンプルの充放電曲線を図6に示すと共に、初期放電容量を表1に示す。この結果、初期放電容量が160mAh/gであることが判る。

#### 【0026】比較例2

NiOとLiOH(水和物)をLi:Ni=1.05:1となるようなモル比で秤量した。LiOHを予め乳鉢で粉砕した後、NiOを加えてよく混合した。これをさらに適量のジルコニアボールを用いてペイントシェーカーで1時間混合粉砕した。この原料をボードに入れ静置型の管状炉で酸素気流中400℃、5時間の仮焼の後、770℃で15時間本焼成した。昇降温速度は300℃/時間と設定した。得られた生成物のX線回折図を図7に示す。ピークの位置と強度比より目的のR-3m構造をもったLiNiO<sub>2</sub>であることが確認された。

【0027】実施例1と同様に、得られた生成物を用いて正極ペレットを調製し、さらにモデルセルに組み込み、電池試験を行った。このサンプルの充放電曲線を図8に、サイクル特性を表1および図4(b)に示す。初期放電容量は200mAh/gに対して2サイクル目の放電容量は155mAh/gと低下していることが判

る。またこのサンプルを1ヶ月デシケータ内に放置後同一条件で電池試験を行った結果、表1に示されるように初期放電容量は130mAh/gとなり著しい経時劣化が見られた。

#### 【0028】実施例2

Ni(OH)<sub>2</sub>、Co(OH)<sub>2</sub>、LiOH(水和物)をNi:Co=0.85:0.15、Li:(Ni+Co)=1.05:1となるようなモル比で秤量した。LiOHを予め乳鉢で粉砕した後、Ni(OH)<sub>2</sub>とCo(OH)<sub>2</sub>を加えてよく混合した。これをさらに適量のジルコニアボールを用いてペイントシェーカーで1時間混合粉砕した。粉砕された原料はエタノールを用いてスラリーにした後、メッシュを通して1~3mm程度の大きさに造粒、乾燥した。

【0029】焼成には実施例1と同様の条件でロータリーキルンを使用した。得られた生成物のX線回折図を図9に示す。ピークの位置と強度比より目的のR-3m構造をもったLi(Ni<sub>0.85</sub>Co<sub>0.15</sub>)O<sub>2</sub>であることが確認された。

【0030】実施例1と同様に、得られた生成物を用いて正極ペレットを調製し、さらにモデルセルに組み込み、電池試験を行った。このサンプルの充放電曲線を図10に示すと共に、初期放電容量を表1に示す。この結果、初期放電容量が181mAh/gであることが判る。

#### 【0031】実施例3

NiO、MnO<sub>2</sub>、LiOH(水和物)をNi:Mn=0.9:0.1、Li:(Ni+Mn)=1.05:1となるようなモル比で秤量した。LiOHを予め乳鉢で粉砕した後、NiO、MnO<sub>2</sub>を加えてよく混合した。この原料を静水圧プレス1t加圧下で棒状に成型した後、1~3mm径に砕いて原料粒子とした。

【0032】焼成には実施例1と同様の条件でロータリーキルンを使用した。得られた生成物のX線回折図を図11に示す。ピークの位置と強度比より目的のR-3m構造をもったLi(Ni<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>)O<sub>2</sub>であることが確認された。

【0033】実施例1と同様に、得られた生成物を用いて正極ペレットを調製し、さらにモデルセルに組み込み、電池試験を行った。このサンプルの充放電曲線を図12に示すと共に、初期放電容量を表1に示す。この結果、初期放電容量が161mAh/gであることが判る。

#### 【0034】実施例4

Ni(OH)<sub>2</sub>、Al(OH)<sub>3</sub>、LiOH(水和物)をNi:Al=0.9:0.1、Li:(Ni+Al)=1.05:1となるようなモル比で秤量した。LiOHを予め乳鉢で粉砕した後、Ni(OH)<sub>2</sub>、Al(OH)<sub>3</sub>を加えてよく混合した。これをさらに適量のジルコニアボールを用いてペイントシェーカーで1時間混

合粉碎した。粉碎された原料はエタノールを用いてスラリーにした後、メッシュを通して1～3mm程度の大きさに造粒、乾燥した。

【0035】焼成には実施例1と同様の条件でロータリーキルンを使用した。得られた生成物のX線回折図を図13に示す。ピークの位置と強度比より目的の $R-3m$ 構造をもった $Li(Ni_{0.9}Al_{0.1})O_2$ であることが確認された。

【0036】実施例1と同様に、得られた生成物を用いて正極ペレットを調製し、さらにモデルセルに組み込み、電池試験を行った。このサンプルの充放電曲線を図14に示すと共に、初期放電容量を表1に示す。この結果、初期放電容量が $160mAh/g$ であることが判る。

#### 【0037】実施例5

$Co(OH)_2$ 、 $LiOH$ （水和物）を $Li:Co=1:1$ となるようなモル比で秤量した。 $LiOH$ を予め乳鉢で粉碎した後、 $Co(OH)_2$ を加えてよく混合した。これをさらに適量のジルコニアボールを用いてペイントシェーカーで1時間混合粉碎した。粉碎された原料はエタノールを用いてスラリーにした後、メッシュを通して1～3mm程度の大きさに造粒、乾燥した。

【0038】焼成には実施例1と同様の条件でロータリーキルンを使用した。得られた生成物のX線回折図を図15に示す。ピークの位置と強度比より目的の $R-3m$ 構造をもった $LiCoO_2$ であることが確認された。

【0039】実施例1と同様に、得られた生成物を用いて正極ペレットを調製し、さらにモデルセルに組み込み、電池試験を行った。このサンプルの充放電曲線を図16に示すと共に、初期放電容量を表1に示す。この結果、初期放電容量が $150mAh/g$ であることが判る。

#### 【0040】

【表1】

実施例・比較例	放電容量 (mAh/g)		
	1サイクル目	2サイクル目	1ヶ月放置後
実施例1	177	177	175
比較例1	160	—	—
比較例2	200	155	130
実施例2	181	—	—
実施例3	181	—	—
実施例4	160	—	—
実施例5	150	—	—

#### 【0041】

【発明の効果】本発明により従来数時間～数十時間の反応焼成時間を要していた $LiNiO_2$ 等の正極材料が、数分～数十分の焼成でも製造可能となった。また反応系内を酸素雰囲気になくても十分な電池活性を有する正極材料が得られる。工業的製造においては製造時間の短縮はもとより、通常大気中での合成が可能であるということは設備投資の節約になることから、大幅なコストダウンが可能となる。

【0042】さらに、本発明の製造方法により製造した $LiNiO_2$ 等の正極材料は従来の静置型の炉で通常の条件で製造したものに比べてサイクル特性が向上し、保存特性にも優れることが判った。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得られた化合物のX線回折図 ( $LiNiO_2$ )。

【図2】 実施例および比較例の電池評価に使用したリチウム二次電池のモデルセルの概略側断面図。

【図3】 実施例1で得られた化合物を用いたモデルセルの充放電グラフ。

【図4】 実施例1および比較例2の化合物を用いたモデルセルのサイクル特性。

【図5】 比較例1で得られた化合物のX線回折図 ( $LiNiO_2$ )。

【図6】 比較例1で得られた化合物を用いたモデルセルの充放電グラフ。

【図7】 比較例2で得られた化合物のX線回折図 ( $LiNiO_2$ )。

【図8】 比較例2で得られた化合物を用いたモデルセルの充放電グラフ。

【図9】 実施例2で得られた化合物のX線回折図 ( $LiNi_{0.85}Co_{0.15}O_2$ )。

【図10】 実施例1で得られた化合物を用いたモデルセルの充放電グラフ。

【図11】 実施例3で得られた化合物のX線回折図 ( $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}O_2$ )。

【図12】 実施例3で得られた化合物を用いたモデルセルの充放電グラフ。

【図13】 実施例4で得られた化合物のX線回折図 ( $LiNi_{0.9}Al_{0.1}O_2$ )。

【図14】 実施例4で得られた化合物を用いたモデルセルの充放電グラフ。

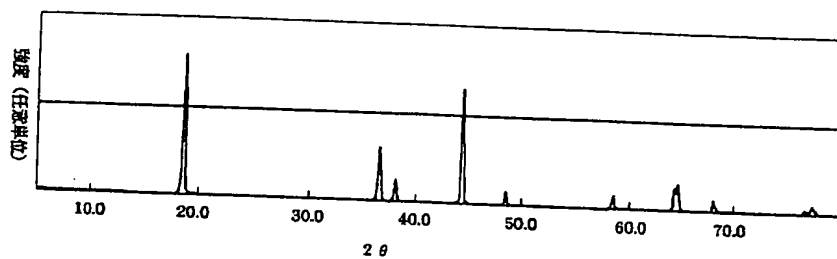
【図15】 実施例5で得られた化合物のX線回折図 ( $LiCoO_2$ )。

【図16】 実施例5で得られた化合物を用いたモデルセルの充放電グラフ。

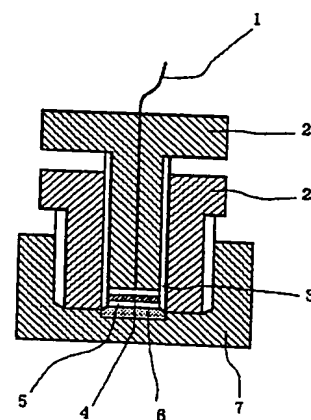
#### 【符号の説明】

1：負極端子、2：絶縁物（テフロン材）、3：負極集電板、4：負極材、5：セパレーター、6：正極合剤、7：正極端子。

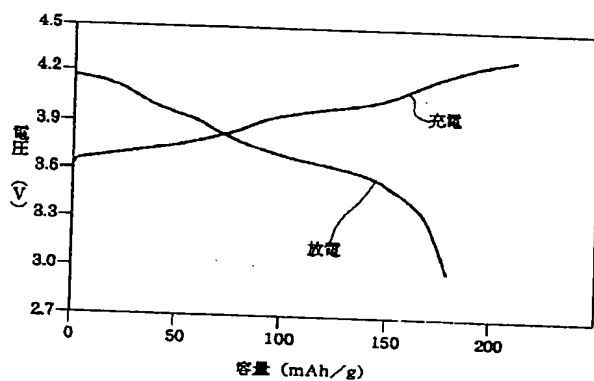
【図1】



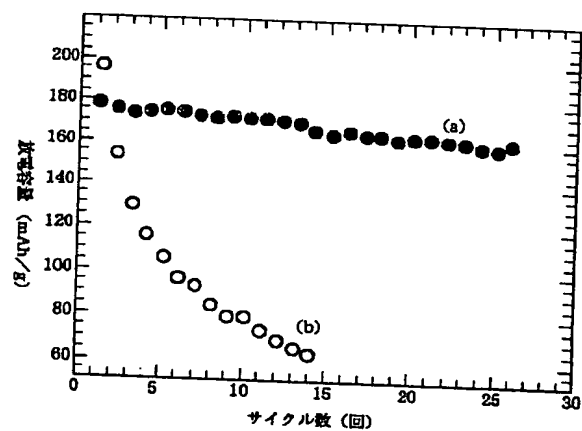
【図2】



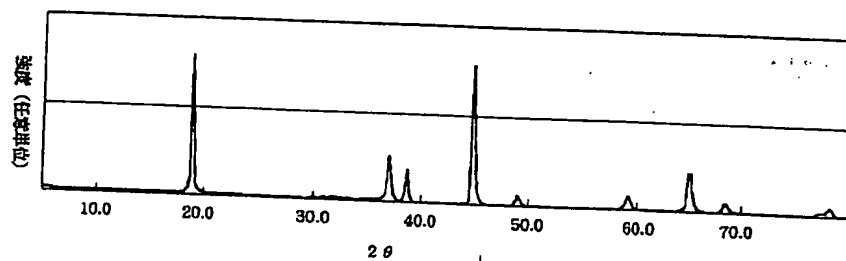
【図3】



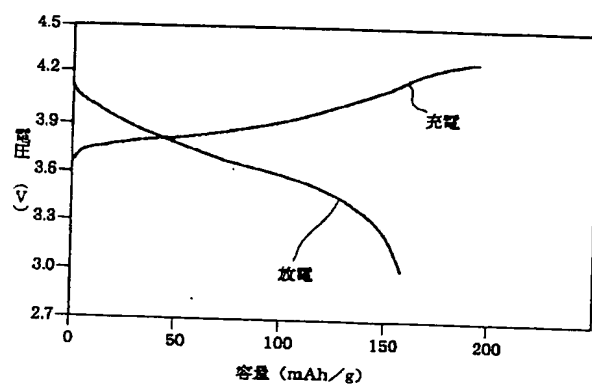
【図4】



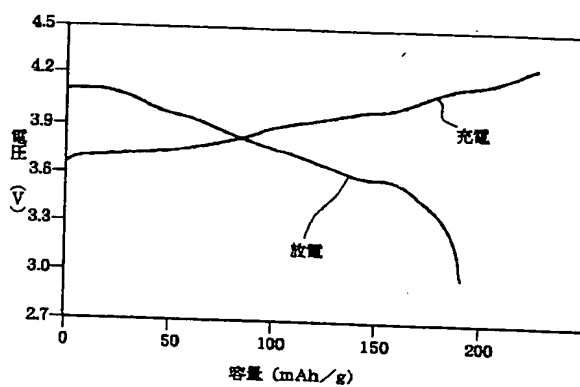
【図5】



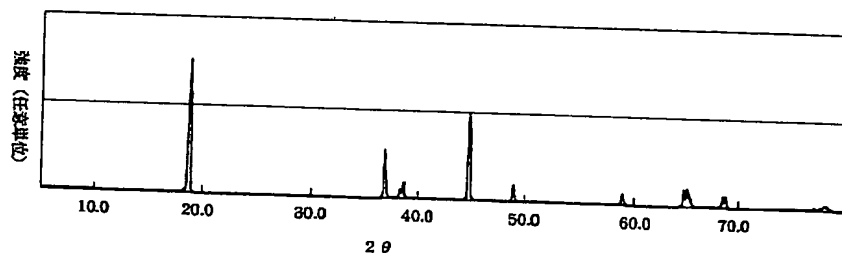
【図6】



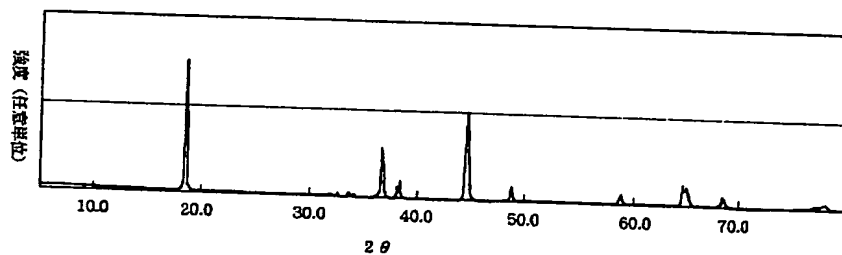
【図8】



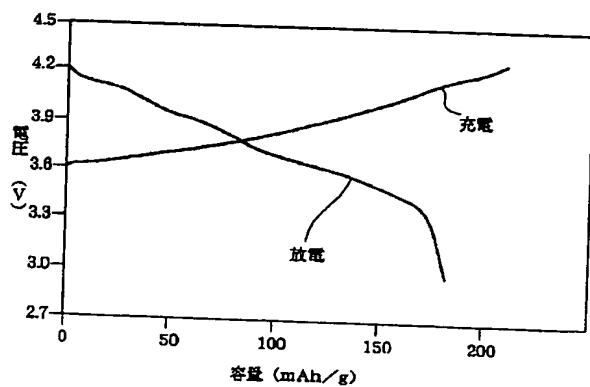
【図7】



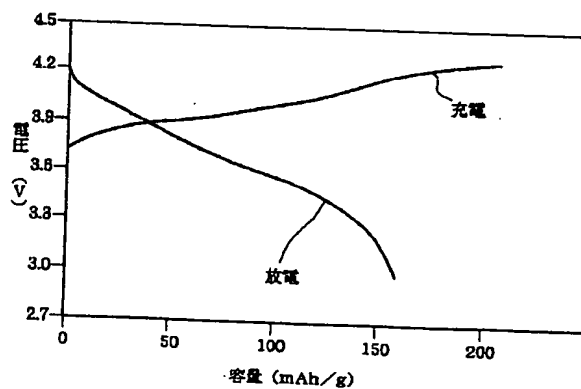
【図9】



【図10】

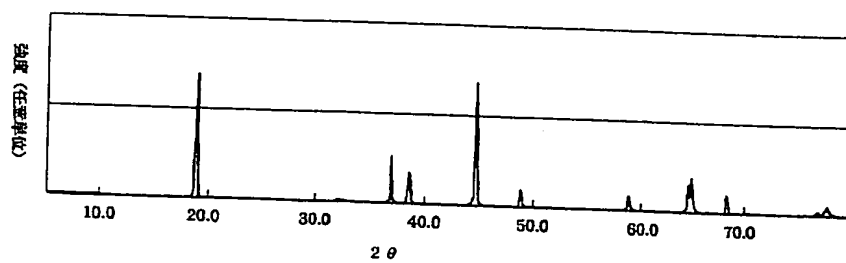


【図12】

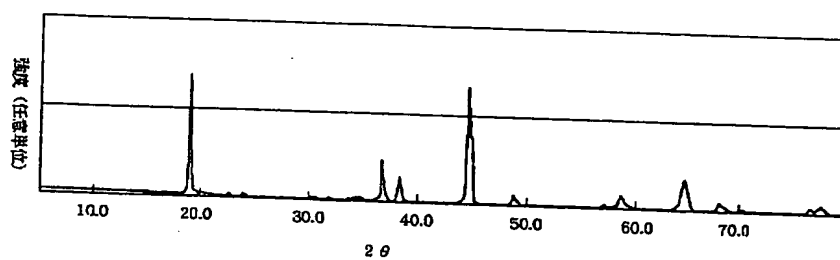




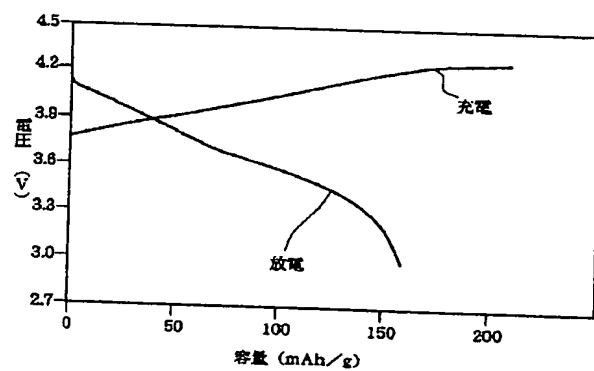
【図11】



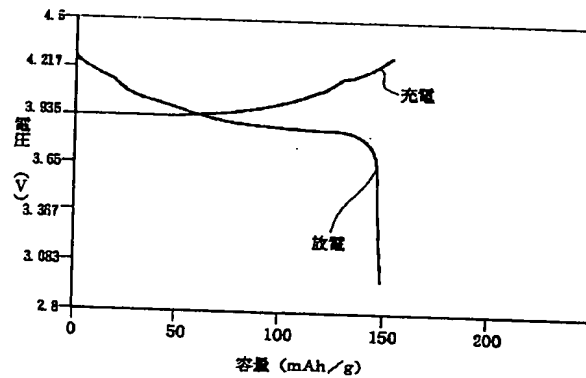
【図13】



【図14】



【図16】



【図15】

